

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172772  
(43)Date of publication of application : 26.06.2001

ID 5 J  
AE

(51)Int.Cl. C23C 22/36  
C23C 22/57  
C25D 11/30

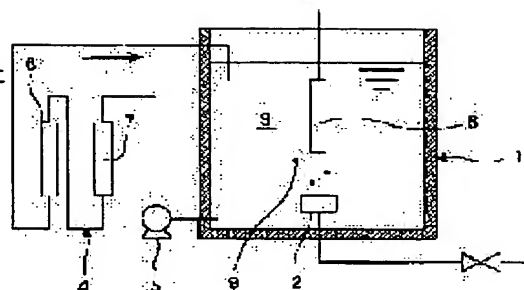
(21)Application number : 11-352482 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
(22)Date of filing : 13.12.1999 (72)Inventor : SUZUKI TAKASHI  
NISHIKAWA YUKIO  
ISOMI AKIRA

## (54) SUBSTRATE TREATING METHOD FOR METALLIC BODY TO BE COATED

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a substrate treating method by which a coated substrate film having corrosion resistance and flatness is deposited on a metallic body to be coated containing magnesium without using chromium.

**SOLUTION:** When subjecting a metallic body 8 to be coated containing magnesium to substrate treatment, the metallic body 8 to be coated is dipped into a fluorine compound-containing treating solution 3 to which a surface tension reducing agent such as ethanol is added to deposit a chemical conversion film of magnesium fluoride on the surface of the metallic body 8 to be coated.



1 処理槽  
2 加熱コイル  
3 処理液  
4 処理液循環ポンプ  
5 フィルター  
6 放気口  
7 放気管  
8 被処理体  
9 ガス入口

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the fluorine compound content processing liquid which faced carrying out surface treatment of the body containing magnesium painted [ metal ], and added surface tension depressant for said body painted [ metal ] — being immersed — the front face of the body painted [ metal ] — formation of magnesium fluoride — the surface treatment approach of the body characterized by making the film generate painted [ metal ].

[Claim 2] The surface treatment approach of the body characterized by making the oxide film on anode which faced carrying out surface treatment of the body containing magnesium painted [ metal ], was immersed in the fluorine compound content processing liquid which added surface tension depressant in said body painted [ metal ], performed anodizing, and contained magnesium fluoride on the front face of the body painted [ metal ]-generate painted [ metal ].

[Claim 3] The surface treatment approach of the body given in either claim 1 characterized by surface tension depressant being alcohol, or claim 2 painted [ metal ].

[Claim 4] The surface treatment approach of the body according to claim 3 characterized by processing liquid containing ethanol 300 – 400 mL/L, and the saturation hydrofluoric acid 100 – 150 mL/L painted [ metal ].

[Claim 5] The surface treatment approach of the body according to claim 3 characterized by processing liquid containing ethanol 300 – 400 mL/L, and ammonium fluoride 100 – 200 g/L painted [ metal ].

[Claim 6] The surface treatment approach of the body according to claim 3 characterized by processing liquid containing ethanol 300 – 400 mL/L, the saturation hydrofluoric acid 50 – 100 mL/L, and ammonium fluoride 50 – 100 g/L painted [ metal ].

[Claim 7] The surface treatment approach of the body according to claim 1 to 6 characterized by carrying out bubbling of the nitrogen gas into processing liquid painted [ metal ].

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the surface treatment approach of the body containing magnesium painted [ metal ].

[0002]

[Description of the Prior Art] As the paint pretreatment approach of magnesium or a Magnesium alloy, there are various kinds of chemical conversion approaches shown in JISH 8651-1995 "a Magnesium alloy corrosion prevention art." These chemical conversion approaches are arts which form the coat of a stable chromium compound on the surface of a Magnesium alloy using the processing liquid which uses a chromic acid as a principal component, and were excellent in respect of corrosion prevention.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the above-mentioned conventional chemical conversion approach, harmful chromium will be contained in a coat or waste fluid, and it is hard to call it a desirable art to an environment. It is supposed as one of the corrosion-resistant coats other than a chromium compound that magnesium fluoride is effective. However, it is difficult to form a coat in homogeneity to the cold shut and \*\*\*\*\* of a fabrication article until now using the processing liquid which uses only a fluorine compound as a principal component, chemical conversion or since it had anodized, and the present condition is correcting in the case of paint.

[0004] This invention solves the above-mentioned problem, and it aims at offering the surface treatment approach which can form the paint primer coating layer which combines corrosion resistance and smooth nature, without using chromium for the body containing magnesium painted [ metal ].

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention reduces the surface tension of processing liquid rather than water by adding surface tension depressants, such as alcohol, in the processing liquid containing a fluorine compound, and raises a cold shut or the permeability to \*\*\*\*\*, and it enables this to form in the front face of the painted body the coat which combines corrosion resistance and smooth nature.

[0006] namely, the fluorine compound content processing liquid which faced this invention carrying out surface treatment of the body containing magnesium painted [ metal ], and added surface tension depressant for said body painted [ metal ] — being immersed — the front face of the body painted [ metal ] — formation of magnesium fluoride — it is characterized by making the film generate. Moreover, this invention is faced carrying out surface treatment of the body containing magnesium painted [ metal ], is immersed in the fluorine compound content processing liquid which added surface tension depressant in said body painted [ metal ], performs anodizing, and is characterized by making the front face of the body painted [ metal ] generate the oxide film on anode containing magnesium fluoride.

[0007] the mold goods with which the body containing the magnesium which the surface treatment approach of this invention makes a processing object painted [ metal ] was

manufactured by the conventional processing approaches, such as a sheet metal and dies casting, from magnesium or a Magnesium alloy — it is — for example, television, a personal computer, CD and DVD, and \*\* — although the case of home electronics [ like ] is mentioned, it is not limited to these. Especially the presentation of a Magnesium alloy is not limited, but if it is a Magnesium alloy currently conventionally used for manufacture of the painted body which was described above, it can apply the approach of this invention. Especially desirable Magnesium alloys are the Magnesium alloy containing aluminum, for example, AZ-91A, B, D, etc.

[0008] Alcohols, such as ethanol, a methanol, and isopropyl alcohol, can be used for the surface tension depressant added in processing liquid in the surface treatment approach of this invention that what is necessary is just what the surface tension of processing liquid declines by mixing this surface tension depressant, and a cold shut and the permeability to \*\*\*\*\* increase, and does not participate in the reaction which generates the magnesium fluoride film and an oxide film on anode, and controls oxidation of Mg or Mg alloy. From Occupational Safety and Health or a viewpoint of organic solvent poisoning prevention, ethanol is desirable. Although there is especially no limitation in an addition, there is a certain amount of limit from an inflammable viewpoint, and when it is ethanol, the range of 300 – 400 mL/L is desirable.

[0009] Moreover, water-soluble fluorine compounds, such as a hydrofluoric acid and ammonium fluoride, can be used for a fluorine compound that what is necessary is just what can be dissolved underwater. The desirable addition range of a fluorine compound will be 100 – 150 mL/L in a saturation hydrofluoric acid, if fewer than it, if [ than it ] more, an etching operation of Mg or Mg alloy base will become intense, a front face will become coarse, a chemical reaction becomes late, a mottling will be produced in formation of a chemical film and homogeneity will become inadequate. If a hydrofluoric acid is compared with ammonium fluoride, when surface finish is good, two persons can also be used together that what is necessary is for a hydrofluoric acid to react more violently to Mg or Mg alloy base, and just to carry out proper use according to the surface result situation of a base since ammonium fluoride has the buffer effectiveness of a reaction.

[0010] As desirable processing liquid, the processing liquid containing ethanol 300 – 400 mL/L, and the saturation hydrofluoric acid 100 – 150 mL/L, the processing liquid containing ethanol 300 – 400 mL/L, and ammonium fluoride 100 – 200 g/L, and the processing liquid containing ethanol 300 – 400 mL/L, the saturation hydrofluoric acid 50 – 100 mL/L, and ammonium fluoride 50 – 100 g/L can be mentioned. It is using back 2 persons' processing liquid to the product which neither a cold shut nor \*\*\*\*\* is almost, and does not need etching in the latter part, and it is possible to form a smoother coat.

[0011] Still a small amount of additive, for example, a surfactant, a defoaming agent, a chelating agent, etc. may be added in processing liquid, and it can raise the corrosion resistance of a coat, and smooth nature to it more. As a surface active agent, the polyoxyethylene alkylphenol of a nonionic surfactant system, polyoxyethylene fatty alcohol, a polyoxyethylene fatty acid, a polyoxyethylene acid amide, a polyoxyethylene fat amide, etc. can be used. Octyl alcohol, a cyclohexanol, ethylene glycol, etc. can be used as a defoaming agent. The chelating agent of an ethylenediamine system can be used as a chelating agent.

[0012] What is necessary is just to maintain the temperature of processing liquid so that the chemical reaction of the fluorine compound to Mg or Mg alloy base may become a moderate rate. the case where ethanol is used — usually — a room temperature, preferably, although it is good, 20–25 degrees C, then in order to control evaporation of ethanol, 30 degrees C or less are observed strictly. If it exceeds 25 degrees C, the vapor rate of ethanol will increase, a liquid presentation will change, and a coat presentation will change. When lower than 20 degrees C, formation of a coat becomes [ a reaction ] slow in spots, and homogeneity will be missing.

[0013] formation — the film is generated — making — facing — formation — although thickness is adjusted according to engine performance, such as corrosion resistance required of the film, since thickness will hardly increase if a certain time amount (about 5 minutes) is exceeded although thickness is proportional to immersion time amount mostly at the beginning of immersion, it is usually preferably immersed in processing liquid for 1 – 5 minutes for 1 – 30 minutes. Effectiveness is bad when film formation becomes in spots and it will apply to

homogeneity, when shorter than for 1 minute, and for 5 minutes is exceeded.

[0014] It makes it face to generate an oxide film on anode, and they are direct current voltage 50–100V, anode current density 1 – 2 A/dm<sup>2</sup>. It usually processes for 10 – 20 minutes preferably for 5 – 60 minutes. A reaction will be slow, when direct current voltage is lower than 50V, an oxide film on anode becomes in spots, and it will apply to homogeneity, and if 100V are exceeded, although especially a problem does not have a reaction top, it will serve as activity top risk. A reaction will be slow, when anode current density is smaller than 1 A/dm<sup>2</sup>, an oxide film on anode becomes in spots, and it will apply to homogeneity, and if 2 A/dm<sup>2</sup> is exceeded, the oxide film on anode itself will become coarse. formation — like the film, since thickness will hardly increase if a certain time amount (about 20 minutes) is exceeded although the thickness of an oxide film on anode is proportional to immersion time amount mostly at the beginning of immersion, it usually processes for 10 – 20 minutes preferably for 5 – 60 minutes. Effectiveness is bad when film formation becomes in spots and it will apply to homogeneity, when shorter than for 10 minutes, and for 20 minutes is exceeded.

[0015] It is desirable to carry out bubbling of the nitrogen gas into processing liquid. By this, while being able to control oxidation of magnesium, the processing [ in which it reacts ] liquid of the front face of the painted body can be removed promptly, new processing liquid can be supplied continuously, a reaction can be equalized, and it becomes possible to form a uniform coat by the front face of the painted body. The amount of bubbling is adjusted according to the magnitude of the painted body. The same effectiveness is acquired, even if it replaces with nitrogen gas and carries out bubbling of the inert gas.

[0016] Moreover, it is desirable to circulate processing liquid. Although what is necessary is just to determine circulation velocity according to the capacity of a processing tub, in order to control evaporation of alcohol, 10 or less L/min is desirable, and when it is 100L capacity, it usually considers as 5 – 10 L/min. It is desirable that a filter removes the resultant which furthermore floats in processing liquid in the middle of circulation. # using two steps of filters, 50–#100 mesh and #500–#1000 mesh, — desirable — the demand level of a paint result — a #50–#100 mesh filter — it is good.

[0017] rinsing of the painted body after the film was formed — 1 time — or it carries out two or more times. What is necessary is just to make ridge after the temperature in the case of rinsing, time amount, and rinsing, and desiccation be the same as that of the conventional chemical conversion and anodizing. Thus, even if especially the method of application for the painted body by which surface treatment was carried out is not limited but it performs it using any of known coatings, such as a solvent mold coating, a water paint, and powder coatings, it can form the paint film of high quality on the substrate film.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained concretely, referring to a drawing.

(Gestalt 1 of operation) As shown in drawing 1, while a diffuser 2 is installed in the lower part in the processing tub 1, the processing liquid circulatory system 4 which it is [ circulatory system ] open for free passage in the upper part and the lower part in a tub, and circulates processing liquid 3 over the inside and outside of a tub is formed in the exterior of the processing tub 1. The processing liquid circulatory system 4 has a circulating pump 5 and filters 6 and 7. Processing liquid 3 is a water solution of the fluorine compound which added surface tension depressant. Seven is 6#50 meshes of filters, and #500 meshes of filters.

[0019] While carrying out immersion installation of the painted body 8 which consists of a magnesium content metal into the upper processing liquid 3 of a diffuser 2 on the occasion of processing and circulating processing liquid 3 continuously according to the processing liquid circulatory system 4, bubbling of the front face of the painted body 8 is continuously carried out with the nitrogen gas 9 from a diffuser 2. While oxidation of the magnesium of the front face of the painted body 8 is controlled by nitrogen gas 9 by doing in this way, continuously new processing liquid 3 is supplied to the front face of the painted body 8.

[0020] Consequently, while processing liquid 3 with surface tension lower than water also permeates the cold shut and \*\*\*\*\* of the painted body 8 and the reaction of magnesium and

processing liquid 3 advances to homogeneity in all the front faces of the painted body 8 by surface tension depressant being included the resultant which floats in processing liquid 3 is removed by filters 6 and 7 — \*\*\*\*\* — the front face of the painted body 8 — uniform formation of magnesium fluoride — the film is formed.

[0021] formation of desired thickness — the uniform formation which combines corrosion resistance and smooth nature when the painted body 8 was rinsed, drained off water from it and dried, after the film was formed — the painted body 8 covered by the film is acquired.

(Gestalt 2 of operation) As shown in drawing 2, one pair of cathode material 10 and 10 which is the graphite or lead connected to cathode is installed in the same processing tub 1 as the gestalt 1 of operation.

[0022] While carrying out immersion installation of the painted body 8 which consists of a magnesium content metal between the cathode material 10 and 10 among the upper processing liquid 3 of a diffuser 2 on the occasion of processing and connecting with an anode plate, a current is supplied between the cathode material 10 and 10 and the painted body 8. Moreover, while circulating processing liquid 3 continuously according to the processing liquid circulatory system 4, bubbling of the front face of the painted body 8 is continuously carried out with the nitrogen gas 9 from a diffuser 2.

[0023] While oxidation of the magnesium of the front face of the painted body 8 is controlled by nitrogen gas 9 by doing in this way, continuously new processing liquid 3 is supplied to the front face of the painted body 8. Consequently, while processing liquid 3 with surface tension lower than water also permeates the cold shut and \*\*\*\*\* of the painted body 8 and the reaction of magnesium and processing liquid 3 advances to homogeneity in all the front faces of the painted body 8 by surface tension depressant being included The resultant which floats in processing liquid 3 will be removed by filters 6 and 7, and the uniform oxide film on anode containing magnesium fluoride is formed in the front face of the painted body 8.

[0024] the uniform oxide film on anode which combines corrosion resistance and smooth nature when the painted body 8 was rinsed, drained off water from it and dried, after the oxide film on anode of desired thickness was formed — formation — the painted body 8 covered by the film is acquired.

By the approach as shown in the gestalt 1 of operation, ethanol 350 mL/L, (Example 1) Maintaining 100l. of aqueous processing liquid containing saturation hydrofluoric-acid (46 w/w%) 120 mL/L and a small amount of polyoxyethylene alkylphenol at about 22 degrees C It was made to circulate at the rate of 5l. / min, and the tabular painted body (120mmx50mmx2mm) which consists of AZ-91D (Mg;90, aluminum;9, Zn;1 w/w%) was immersed for 3 minutes in the condition of carrying out bubbling of the nitrogen gas by 1N l. / min. consequently, the front face of the painted body — uniform formation of magnesium fluoride — the film was formed.

(Example 2) Chemical conversion of the 100l. of the aqueous processing liquid containing ethanol 350 mL/L, ammonium fluoride 150g/L, and a small amount of polyoxyethylene alkylphenol was carried out like the example 1 except having used as processing liquid. Consequently, the result of the front face of the painted body became smooth rather than the case of an example 1. This chemical conversion approach is useful on the painted body which neither a cold shut nor \*\*\*\*\* is almost, and does not need etching in the latter part.

(Example 3) Except having used 100l. of aqueous processing liquid containing ethanol 350 mL/L, saturation hydrofluoric-acid (46 w/w%) 75 mL/L, ammonium fluoride 75g/L, and a small amount of polyoxyethylene alkylphenol as processing liquid, when chemical conversion was carried out like the example 2, the same result as an example 2 was obtained.

By the approach as shown in the gestalt 2 of operation, ethanol 350 mL/L, (Example 4) Maintaining 100l. of aqueous processing liquid containing saturation hydrofluoric-acid (46 w/w%) 120 mL/L and a small amount of polyoxyethylene alkylphenol at about 22 degrees C In the condition of making it circulating at the rate of 5l. / min, and carrying out bubbling of the nitrogen gas by 1N l. / min It was immersed and the tabular painted body (120mmx50mmx2mm) which consists of AZ-91D (Mg;90, aluminum;9, Zn;1 w/w%) was anodized for 15 minutes under the condition of direct-current-voltage 100V and anode-current-density 1.5 A/dm<sup>2</sup>. Consequently, the oxide film on anode containing magnesium fluoride was formed in the front face of the

painted body at homogeneity.

(Example 5) Except having used 100l. of aqueous processing liquid containing ethanol 350 mL/L, ammonium fluoride 150 g/L, and a small amount of polyoxyethylene alkylphenol as processing liquid, when anodized like the example 4, the same result as an example 4 was obtained.

(Example 6) Except having used 100l. of aqueous processing liquid containing ethanol 350 mL/L, saturation hydrofluoric-acid (46 w/w%) 75 mL/L, ammonium fluoride 75 g/L, and a small amount of polyoxyethylene alkylphenol as processing liquid, when anodized like the example 4, the same result as an example 4 was obtained.

[0025]

[Effect of the Invention] Since surface tension is reduced and a cold shut and the permeability to \*\*\*\*\* were raised rather than conventional processing liquid by adding surface tension depressant in processing liquid according to this invention as mentioned above, the oxide film on anode which contained the magnesium fluoride film or magnesium fluoride in homogeneity can be formed in the front face of the body painted [ magnesium content metal ]. On such a paint substrate, it can form a smooth paint film, and it not only can improve appearance quality, but can reduce the corrections at the time of paint sharply compared with the former.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The equipment configuration Fig. explaining the chemical conversion of the body in the gestalt 1 of operation of this invention painted [ magnesium content metal ]

[Drawing 2] The equipment configuration Fig. explaining anodizing of the body in the gestalt 2 of operation of this invention painted [ magnesium content metal ]

[Description of Notations]

1 Processing Tub

3 Processing Liquid

4 Processing Liquid Circulatory System

6 Seven Filter

8 Painted Body

9 Nitrogen Gas

10 Cathode Material

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

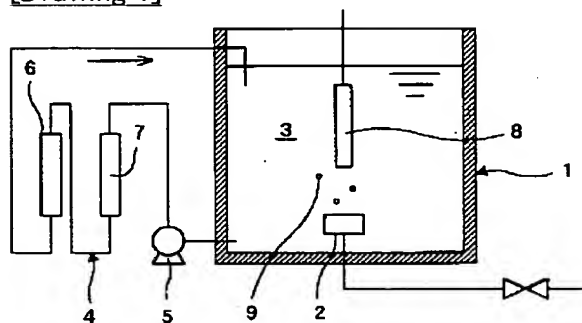
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

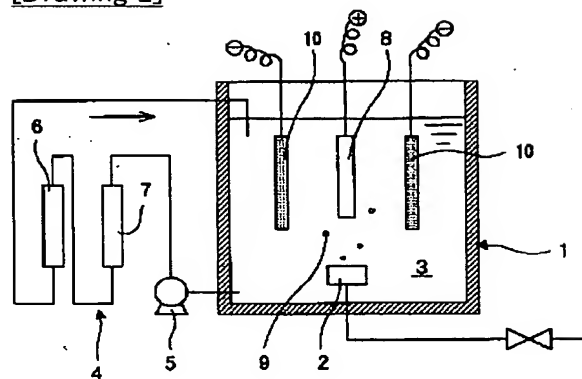
## DRAWINGS

[Drawing 1]



- 1 処理槽
- 3 処理液
- 4 処理液循環系
- 6, 7 フィルター
- 8 被塗装体
- 9 窒素ガス

[Drawing 2]



- 8 被塗装体
- 10 陰極材

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-172772  
(P2001-172772A)

AE

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 22/36		C 2 3 C 22/36	4 K 0 2 6
	22/57	22/57	
C 2 5 D 11/30		C 2 5 D 11/30	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-352482

(22) 出願日 平成11年12月13日 (1999. 12. 13)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鈴木 隆

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 西川 幸男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100068087

弁理士 森本 義弘

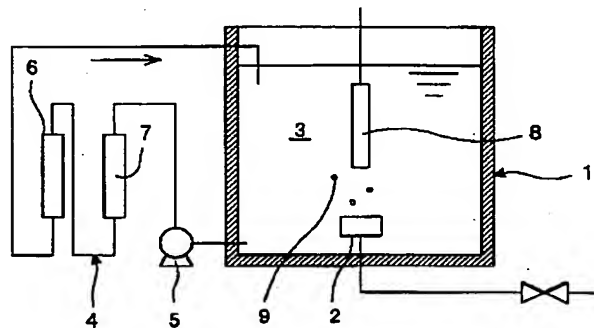
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属被塗装体の下地処理方法

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウムを含有する金属被塗装体にクロムを用いることなく耐食性と平滑性を兼ね備えた塗装下地皮膜を形成できる下地処理方法を提供する。

【解決手段】 マグネシウムを含有する金属被塗装体 8 を下地処理するに際し、前記金属被塗装体 8 を、エタノールなどの表面張力低下剤を添加したフッ素化合物含有処理液 3 に浸漬し、金属被塗装体 8 の表面にフッ化マグネシウムの化成膜を生成させる。



- 1 処理槽
- 3 処理液
- 4 処理液循環系
- 6, 7 フィルター
- 8 被塗装体
- 9 窒素ガス

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウムを含有する金属被塗装体を下地処理するに際し、前記金属被塗装体を表面張力低下剤を添加したフッ素化合物含有処理液に浸漬し、金属被塗装体の表面にフッ化マグネシウムの化成膜を生成させることを特徴とする金属被塗装体の下地処理方法。

【請求項2】 マグネシウムを含有する金属被塗装体を下地処理するに際し、前記金属被塗装体を表面張力低下剤を添加したフッ素化合物含有処理液に浸漬して陽極酸化処理を行い、金属被塗装体の表面にフッ化マグネシウムを含んだ陽極酸化膜を生成させることを特徴とする金属被塗装体の下地処理方法。

【請求項3】 表面張力低下剤がアルコールであることを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載の金属被塗装体の下地処理方法。

【請求項4】 処理液がエタノール300～400mL/Lと飽和フッ化水素酸100～150mL/Lとを含むことを特徴とする請求項3記載の金属被塗装体の下地処理方法。

【請求項5】 処理液がエタノール300～400mL/Lとフッ化アンモニウム100～200g/Lとを含むことを特徴とする請求項3記載の金属被塗装体の下地処理方法。

【請求項6】 処理液がエタノール300～400mL/Lと飽和フッ化水素酸50～100mL/Lとフッ化アンモニウム50～100g/Lとを含むことを特徴とする請求項3記載の金属被塗装体の下地処理方法。

【請求項7】 処理液中に窒素ガスをバブリングすることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の金属被塗装体の下地処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウムを含有する金属被塗装体の下地処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】マグネシウムまたはマグネシウム合金の塗装前処理方法として、JISH8651-1995「マグネシウム合金防食処理方法」に示されている各種の化成処理方法がある。これらの化成処理方法は、クロム酸を主成分とする処理液を使用してマグネシウム合金の表面に安定なクロム化合物の皮膜を形成するものであり、防食という点では優れた処理方法である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の化成処理方法では有害なクロムが皮膜や廃液に含まれることになり、環境に対して好ましい処理方法とは言いがたい。クロム化合物以外の耐食性皮膜の一つとして、フッ化マグネシウムが有効であるとされている。しかしこれまでは、フッ素化合物のみを主成分とする処理

液を用いて化成処理あるいは陽極酸化していたため、成形加工品の湯境いや湯じわまで均一に皮膜を形成することは困難であり、塗装の際に修正を行っているのが現状である。

【0004】本発明は上記問題を解決するもので、マグネシウムを含有する金属被塗装体にクロムを用いることなく耐食性と平滑性を兼ね備えた塗装下地皮膜を形成できる下地処理方法を提供することを目的とするものである。

## 10 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、フッ素化合物を含有する処理液にアルコールなどの表面張力低下剤を添加することにより、処理液の表面張力を水よりも低下させて湯境いや湯じわへの浸透性を高めるようにしたものであり、これにより、被塗装体の表面に耐食性と平滑性を兼ね備えた皮膜を形成することが可能になる。

【0006】すなわち本発明は、マグネシウムを含有する金属被塗装体を下地処理するに際し、前記金属被塗装体を表面張力低下剤を添加したフッ素化合物含有処理液に浸漬し、金属被塗装体の表面にフッ化マグネシウムの化成膜を生成させることを特徴とする。また本発明は、マグネシウムを含有する金属被塗装体を下地処理するに際し、前記金属被塗装体を表面張力低下剤を添加したフッ素化合物含有処理液に浸漬して陽極酸化処理を行い、金属被塗装体の表面にフッ化マグネシウムを含んだ陽極酸化膜を生成させることを特徴とする。

【0007】本発明の下地処理方法が処理対象とするマグネシウムを含有する金属被塗装体は、マグネシウムまたはマグネシウム合金から、板金やダイキャストなどの従来の加工方法で製造された成形品であり、たとえば、テレビ、パソコン、CD、DVD、のような家電製品の筐体が挙げられるが、これらに限定されない。マグネシウム合金の組成は特に限定されず、上記したような被塗装体の製造に由来より使用されているマグネシウム合金であれば、本発明の方法を適用可能である。特に好ましいマグネシウム合金は、アルミニウムを含有するマグネシウム合金、例えば、AZ-91A、B、及びD等である。

40 【0008】本発明の下地処理方法において処理液に添加する表面張力低下剤は、この表面張力低下剤を混合することで処理液の表面張力が低下し湯境いや湯じわへの浸透性が高まるものであって、フッ化マグネシウム膜や陽極酸化膜を生成する反応に関与せず、かつMgやMg合金の酸化を抑制するものであればよく、たとえば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類を使用できる。労働安全衛生や有機溶剤中毒予防の観点からは、エタノールが好ましい。添加量には特に限定はないが、引火性の観点からある程度の制限があり、エタノールの場合には300～400mL/Lの

範囲が好ましい。

【0009】またフッ素化合物は、水中に溶解できるのであればよく、たとえば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウムなどの水溶性フッ素化合物を使用できる。フッ素化合物の好ましい添加量範囲は、飽和フッ化水素酸で100～150mL/Lであり、それより多いとMgまたはMg合金素地のエッチング作用が激しくなって表面が粗くなり、それより少ないと化学反応が遅くなって化成皮膜の形成にまだらを生じ均一性が不十分になる。フッ化水素酸とフッ化アンモニウムとを比較すると、フッ化水素酸はMgまたはMg合金素地に対してより激しく反応し、フッ化アンモニウムは反応のバッファー効果を有しているため、素地の表面仕上がり状況に応じた使い分けをすればよく、表面仕上がよい時は2者を併用することもできる。

【0010】好ましい処理液としては、エタノール300～400mL/Lと飽和フッ化水素酸100～150mL/Lとを含む処理液、エタノール300～400mL/Lとフッ化アンモニウム100～200g/Lとを含む処理液、エタノール300～400mL/Lと飽和フッ化水素酸50～100mL/Lとフッ化アンモニウム50～100g/Lとを含む処理液を挙げることができる。湯境いや湯じわがほとんどなく、後段でエッチングを必要としない製品に対しては、後2者の処理液を使用することで、より平滑な皮膜を形成することが可能である。

【0011】処理液にさらに少量の添加剤、たとえば界面活性剤、消泡剤、キレート剤等を添加してもよく、それによって、皮膜の耐食性と平滑性をより高めることができる。界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤系のポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレン脂肪アルコール、ポリオキシエチレン脂肪酸、ポリオキシエチレン酸アミド、ポリオキシエチレン脂肪アミドなどを使用できる。消泡剤としては、オクチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールなどを使用できる。キレート剤としては、エチレンジアミン系のキレート剤を使用できる。

【0012】処理液の温度は、MgまたはMg合金素地に対するフッ素化合物の化学反応が適度な速度になるように維持すればよい。エタノールを使用する場合、通常は室温、好ましくは20～25℃とすればよいが、エタノールの蒸発を抑制するために30℃以下を厳守する。25℃を超えると、エタノールの蒸発速度が増大して液組成が変わり皮膜組成が変化する。20℃より低いと、反応が遅く皮膜の形成がまだらになり均一性に欠けることになる。

【0013】化成膜を生成させるに際しては、化成膜に要求される耐食性等の性能に応じて膜厚の調整を行うが、膜厚は浸漬当初は浸漬時間にほぼ比例するものの、ある時間（5分程度）を超えると膜厚はほとんど増えなくなるので、通常は1～30分間、好ましくは1～5分

間、処理液に浸漬する。1分間より短いと膜形成がまだらになって均一性にかけることになり、5分間を超えると効率が悪い。

【0014】陽極酸化膜を生成させるに際しては、直流電圧50～100V、陽極電流密度1～2A/dm<sup>2</sup>で、通常5～60分間、好ましくは10～20分間処理する。直流電圧が50Vより低いと反応が遅く陽極酸化膜がまだらになって均一性にかけることになり、100Vを超えると反応上は特に問題はないものの作業上危険となる。陽極電流密度が1A/dm<sup>2</sup>より小さいと反応が遅く陽極酸化膜がまだらになって均一性にかけることになり、2A/dm<sup>2</sup>を超えると陽極酸化膜そのものが粗くなる。化成膜と同様に、陽極酸化膜の膜厚は浸漬当初は浸漬時間にほぼ比例するものの、ある時間（20分程度）を超えると膜厚はほとんど増えなくなるので、通常は5～60分間、好ましくは10～20分間、処理する。10分間より短いと膜形成がまだらになって均一性にかけることになり、20分間を超えると効率が悪い。

【0015】処理液中に窒素ガスをバブリングするのが好ましい。このことにより、マグネシウムの酸化を抑制できるとともに、被塗装体の表面の反応済処理液を速やかに除去し新規な処理液を絶えず供給して反応を均一化することができ、被塗装体の表面により均一な皮膜を形成することが可能になる。バブリング量は被塗装体の大きさに応じて調節する。窒素ガスに代えて不活性ガスをバブリングしても同様の効果が得られる。

【0016】また処理液を循環させるのが好ましい。循環速度は処理槽の容量に応じて決定すればよいが、アルコールの蒸発を抑制するために10L/min以下が望ましく、100L容量の場合は通常5～10L/minとする。さらに循環の途中で処理液中に浮遊する反応生成物をフィルターで除去するのが好ましい。#50～#100メッシュと#500～#1000メッシュの2段のフィルターを用いるのが望ましく、塗装仕上りの要求レベルによっては#50～#100メッシュのフィルターのみでもよい。

【0017】膜が形成された後の被塗装体の水洗は1回または複数回行う。水洗の際の温度や時間、水洗後の水切り、乾燥は従来の化成処理、陽極酸化処理と同様にすればよい。このようにして下地処理された被塗装体に対する塗装方法は特に限定されず、溶剤型塗料、水性塗料、粉体塗料など、既知の塗料のいずれを用いても、下地膜の上に高品質の塗膜を形成可能である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明する。

（実施の形態1）図1に示すように、処理槽1内の下部に散気装置2が設置されるとともに、処理槽1の外部に、槽内の上部と下部とに連通して処理液3を槽内外にわたり循環させる処理液循環系4が設けられている。処

理液循環系4は循環ポンプ5、フィルター6、7を有している。処理液3は、表面張力低下剤を添加したフッ素化合物の水溶液である。フィルター6は#50メッシュ、フィルター7は#500メッシュである。

【0019】処理に際しては、散気装置2の上方の処理液3中にマグネシウム含有金属からなる被塗装体8を浸漬設置し、処理液3を処理液循環系4により絶えず循環させるとともに、被塗装体8の表面を散気装置2からの窒素ガス9で絶えずバブリングする。このようにすることにより、窒素ガス9によって被塗装体8の表面のマグネシウムの酸化が抑制されるとともに、被塗装体8の表面に絶えず新規な処理液3が供給される。

【0020】その結果、表面張力低下剤を含むことで水よりも表面張力が低い処理液3が被塗装体8の湯境いや湯じわへも浸透し、被塗装体8の全表面においてマグネシウムと処理液3との反応が均一に進行するとともに、処理液3中に浮遊する反応生成物はフィルター6、7で除去されることになり、被塗装体8の表面に、フッ化マグネシウムの均一な化成膜が形成される。

【0021】所望の厚さの化成膜が形成された後に、被塗装体8を水洗し、水切りし、乾燥させると、耐食性と平滑性を兼ね備えた均一な化成膜で覆われた被塗装体8が得られる。

(実施の形態2) 図2に示すように、実施の形態1と同様の処理槽1に、陰極に接続されるグラファイトまたは鉛である1対の陰極材10、10が設置されている。

【0022】処理に際しては、散気装置2の上方の処理液3中、陰極材10、10の間にマグネシウム含有金属からなる被塗装体8を浸漬設置し陽極に接続するとともに、陰極材10、10と被塗装体8との間に電流を供給するとともに、被塗装体8の表面を散気装置2からの窒素ガス9で絶えずバブリングする。

【0023】このようにすることにより、窒素ガス9によって被塗装体8の表面のマグネシウムの酸化が抑制されるとともに、被塗装体8の表面に絶えず新規な処理液3が供給される。その結果、表面張力低下剤を含むことで水よりも表面張力が低い処理液3が被塗装体8の湯境いや湯じわへも浸透し、被塗装体8の全表面においてマグネシウムと処理液3との反応が均一に進行するとともに、処理液3中に浮遊する反応生成物はフィルター6、7で除去されることになり、被塗装体8の表面に、フッ化マグネシウムを含んだ均一な陽極酸化膜が形成される。

【0024】所望の厚さの陽極酸化膜が形成された後に、被塗装体8を水洗し、水切りし、乾燥させると、耐食性と平滑性を兼ね備えた均一な陽極酸化膜化成膜で覆われた被塗装体8が得られる。

(実施例1) 実施の形態1に示したような方法により、エタノール350mL/L、飽和フッ化水素酸(46w/

w%) 120mL/L、少量のポリオキシエチレンアルキルフェノールを含んだ水性処理液100リットルを、約22℃に維持しつつ、5リットル/minの速度で循環させ、窒素ガスを1Nリットル/minでバブリングする状態において、AZ-91D(Mg:90, Al:9, Zn:1w/w%)からなる板状の被塗装体(120mm×50mm×2mm)を3分間浸漬した。その結果、被塗装体の表面にフッ化マグネシウムの均一な化成膜が形成された。

10 (実施例2) エタノール350mL/L、フッ化アンモニウム150g/L、少量のポリオキシエチレンアルキルフェノールを含んだ水性処理液100リットルを処理液として用いた以外は実施例1と同様にして化成処理した。その結果、実施例1の場合よりも被塗装体の表面の仕上がりが平滑になった。この化成処理方法は、湯境いや湯じわがほとんどなく、後段でエッチングを必要としない被塗装体に有用である。

(実施例3) エタノール350mL/L、飽和フッ化水素酸(46w/w%) 75mL/L、フッ化アンモニウム75g/L、少量のポリオキシエチレンアルキルフェノールを含んだ水性処理液100リットルを処理液として用いた以外は実施例2と同様にして化成処理したところ、実施例2と同様の結果が得られた。

(実施例4) 実施の形態2に示したような方法により、エタノール350mL/L、飽和フッ化水素酸(46w/w%) 120mL/L、少量のポリオキシエチレンアルキルフェノールを含んだ水性処理液100リットルを、約22℃に維持しつつ、5リットル/minの速度で循環させ、窒素ガスを1Nリットル/minでバブリングする状態において、AZ-91D(Mg:90, Al:9, Zn:1w/w%)からなる板状の被塗装体(120mm×50mm×2mm)を浸漬し、直流電圧100V、陽極電流密度1.5A/dm<sup>2</sup>の条件下に15分間陽極酸化した。その結果、被塗装体の表面にフッ化マグネシウムを含んだ陽極酸化膜が均一に形成された。

(実施例5) エタノール350mL/L、フッ化アンモニウム150g/L、少量のポリオキシエチレンアルキルフェノールを含んだ水性処理液100リットルを処理液として用いた以外は実施例4と同様にして陽極酸化したところ、実施例4と同様の結果が得られた。

(実施例6) エタノール350mL/L、飽和フッ化水素酸(46w/w%) 75mL/L、フッ化アンモニウム75g/L、少量のポリオキシエチレンアルキルフェノールを含んだ水性処理液100リットルを処理液として用いた以外は実施例4と同様にして陽極酸化したところ、実施例4と同様の結果が得られた。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、処理液に表面張力低下剤を添加することにより、従来の処理液よりも表面張力を低下させて湯境いや湯じわへの浸透性を

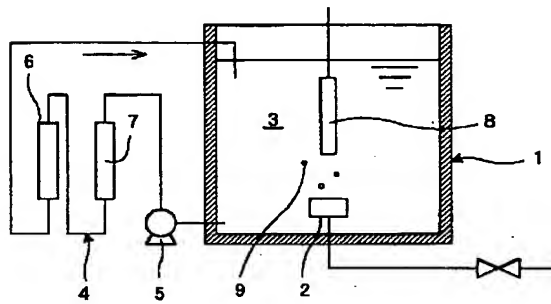
高めるようにしたので、マグネシウム含有金属被塗装体の表面に均一にフッ化マグネシウム膜あるいはフッ化マグネシウムを含んだ陽極酸化膜を形成することができる。このような塗装下地上には平滑な塗膜を形成することができ、従来に比べて外観品質を向上できるだけでなく、塗装時の修正作業も大幅に削減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1におけるマグネシウム含有金属被塗装体の化成処理を説明する装置構成図

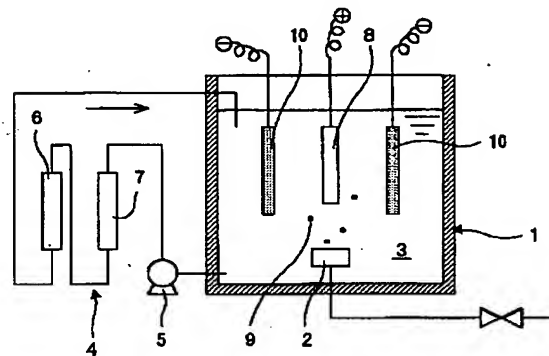
【図2】本発明の実施の形態2におけるマグネシウム含\*10

【図1】



- 1 処理槽
- 3 処理液
- 4 処理液循環系
- 6, 7 フィルター
- 8 被塗装体
- 9 窒素ガス

【図2】



- 8 被塗装体
- 10 陰極材

フロントページの続き

(72)発明者 磯見 晃  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA01 BA01 BA08 BB06 CA16  
CA28 CA37 DA01 DA03 DA05  
DA15